

- (54) PERFUMERY COSMETIC CONTAINING SEDATIVE ESSENTIAL OIL  
 (11) 5-255687 (A) (43) 5.10.1993 (19) JP  
 (21) Appl. No. 4-89810 (22) 13.3.1992  
 (71) KANEBO LTD (72) KAZUHIKO SAWADA  
 (51) Int. Cl<sup>5</sup>. C11B9/00, A61K7/46, A61K35/78, C11B9/02

AD

**PURPOSE:** To obtain a perfumery cosmetic containing an essential oil for sedation having excellent sedative effect and durability of the effect.

**CONSTITUTION:** The objective perfumery cosmetic contains a sedative essential oil obtained by removing high-boiling components from pine oil and having a retention time of 0-40min (column; J&W Inc. DB-WAX (0.25mm inner diameter  $\times$  6m long); carrier gas, helium; flow rate of the carrier gas, 1mL/min; column temperature, 70-200°C; heating rate of the column, 2°C/min; detector, hydrogen flame ionization detector (F.I.D.)).

(54) PERFUMERY AND COSMETIC CONTAINING SEDATIVE ESSENTIAL OIL

- (11) 5-255688 (A) (43) 5.10.1993 (19) JP  
 (21) Appl. No. 4-89811 (22) 13.3.1992  
 (71) KANEBO LTD (72) KAZUHIKO SAWADA  
 (51) Int. Cl<sup>5</sup>. C11B9/00, A61K7/00, A61K7/46, C11B9/02

**PURPOSE:** To obtain a perfumery cosmetic containing an essential oil for sedation having excellent sedative effect and durability of the effect.

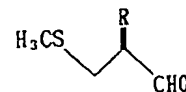
**CONSTITUTION:** The objective perfumery cosmetic contains a sedative essential oil obtained by removing high-boiling components from cedarwood oil and having a retention time of 0-50min (column; J&W Inc. DB-WAX (0.25mm inner diameter  $\times$  60m long); carrier gas, helium; flow rate of the carrier gas, 1mL/min; column temperature, 70-200°C; heating rate of the column, 2°C/min; detector, hydrogen flame ionization detector (F.I.D.)).

(54) AGENT FOR IMPARTING OR MODIFYING LASTING FRAGRANCE AND FLAVOR

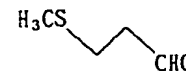
- (11) 5-255690 (A) (43) 5.10.1993 (19) JP  
 (21) Appl. No. 3-332829 (22) 22.11.1991  
 (71) T HASEGAWA CO LTD (72) TETSUYA YANAI(3)  
 (51) Int. Cl<sup>5</sup>. C11B9/00//A23L1/226, A61K7/46, C07C323/22

**PURPOSE:** To obtain the subject modifying agent exhibiting herbal or spicy fragrance, etc., having excellent durability and useful for foods, drinks, cosmetics, etc., by using a 2-alkylidene-3-methylthiopropenal compound as an active component.

**CONSTITUTION:** The objective modifying agent is produced by using a compound of formula I (R is ethylidene, 2-methylpropylidene, 2-methylbutylidene or 3-methylbutylidene) as an active component and compounding the compound to bergamot oil, lemon oil, etc. The compound of formula I can be produced e.g. by the condensation reaction of the compound of formula II with a compound of the formula R-CHO (R is methyl, isopropyl, etc.) in the presence of an alkali.



I



II

AID

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-255690

(43)公開日 平成5年(1993)10月5日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 1 B 9/00	H	2115-4H		
	J	2115-4H		
// A 2 3 L 1/226	D	8114-4B		
A 6 1 K 7/46	3 4 1	9051-4C		
C 0 7 C 323/22		7419-4H		

審査請求 有 発明の数 1(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平3-332829  
 (62)分割の表示 特願昭58-242162の分割  
 (22)出願日 昭和58年(1983)12月23日

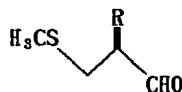
(71)出願人 000214537  
 長谷川香料株式会社  
 東京都中央区日本橋本町4丁目4番14号  
 (72)発明者 梁井 哲也  
 神奈川県川崎市中原区市ノ坪223-4 武蔵  
 小杉ビューハイツ312  
 (72)発明者 古幡 明道  
 神奈川県横浜市旭区若葉台2-18-608  
 (72)発明者 榊原 英公  
 神奈川県横浜市旭区今宿東町810-1 サニ  
 ーヒル今宿5-103  
 (72)発明者 湖上 国雄  
 東京都町田市能ヶ谷655-11  
 (74)代理人 弁理士 小田島 平吉 (外1名)

(54)【発明の名称】 持続性香気香味賦与乃至変調剤

(57)【要約】

【構成】 式

【化1】



式中、Rはエチリデン、2-メチルプロピリデン、2-メチルブチリデン及び3-メチルブチリデンよりなる群からえらばれる基を示す、の2-アルキリデン-3-メチルチオプロパナール類を有効成分とする香気香味賦与乃至変調剤。

【効果】 本剤はハーバル様、スパイス様、グリーン様の香気香味を呈し且つ優れた持続性を有し、飲食物、香粧類、保健・衛生乃至医薬品類などに有用である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式(1)

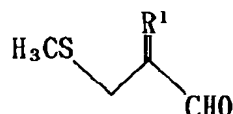
【化1】



式中、Rはエチリデン、2-メチルプロピリデン、2-メチルブチリデン及び3-メチルブチリデンよりなる群からえらばれる基を示す、で表わされる2-アルキリデン-3-メチルチオプロパナール類を有効成分として含有することを特徴とする持続性香気香味賦与乃至変調剤。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は持続性香気香味賦与乃至変調剤に関する。さらに詳しくは、本発明は下記式(1) \*



【0006】式中、R<sup>1</sup>は2-メチルブチリデン又は3-メチルブチリデンを示す、で表わされる2-アルキリデン-3-メチルチオプロパナール類は、従来公知の文献に未載の新規な化合物である。

【0007】一方、上記式(1)に包含される化合物中、Rがエチリデンである下記式(1-2)

【0008】

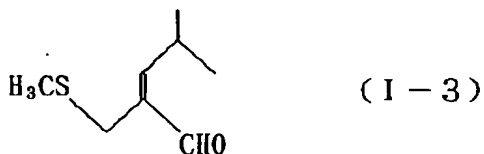
【化4】



【0009】で表わされる2-エチリデン-3-メチルチオプロパナール及びRが2-メチルプロピリデンである下記式(1-3)

【0010】

【化5】



【0011】で表わされる2-(2-メチルプロピリデン)-3-メチルチオプロパナールは、J. Agr. Food Chem., 21(1), 31~33(1973)に、ポテトチップスの揮発性成分中から検出された化合物であることが紹介されている。上記文献によれば該化合物が興味ある芳香を有し、また、該化合物がポテトチップスのフレーバーにある程度寄与しているであろうことが記載されているが、該化合物の具体的な芳香及

\* 【0002】

【化2】



【0003】式中、Rはエチリデン、2-メチルプロピリデン、2-メチルブチリデン及び3-メチルブチリデンよりなる群からえらばれる基を示す、で表わされる2-アルキリデン-3-メチルチオプロパナール類を有効成分として含有することを特徴とする持続性香気香味賦与乃至変調剤に関する。

【0004】上記式(1)に包含される下記式(1-1)

【0005】

【化3】

.....(1-1)

び該化合物が香料用途に有用であること及びその合成法については全く言及されていない。

【0012】本発明者らは、3-メチルチオプロパナールのアルキリデン誘導体について研究を進めてきた。

【0013】その結果、上記式(1-1)で表わされる新規2-アルキリデン-3-メチルチオプロパナール類が容易に合成できることを見出し且つその合成に成功した。更に、上記式(1-2)及び(1-3)で表わされるポテトチップスの揮発性成分中から検出された公知2-アルキリデン-3-メチルチオプロパナール類が同様な手法で容易に合成できることを発見し且つその合成にも成功した。

【0014】更に、上記式(1-1)の新規化合物ならびに上記式(1-2)及び式(1-3)の化合物が、ハーバル様、スパイス様、グリーン様の香気香味を呈し且つ優れた持続性を有する化合物であって、持続性香気香味賦与乃至変調剤成分として極めて有用で且つユニークな成分であることを見出した。

【0015】更にまた、上記式(1-1)の新規化合物ならびに上記式(1-2)及び式(1-3)の化合物は、持続性香気香味賦与乃至変調剤として注目すべき特性を示し、飲食物(嗜好品を含む)、化粧品類、保健・衛生乃至医薬品類などの広い分野において優れた持続性香気香味賦与乃至変調剤成分として有用であることを見出した。

【0016】従って本発明の目的は、従来の文献に未載の前記式(1-1)化合物及びその製法、更には前記式(1-2)及び(1-3)の公知化合物の製法を提供し、そしてこれらを包含する前記式(1)化合物を有効成分として含有する持続性香気香味賦与乃至変調剤を提

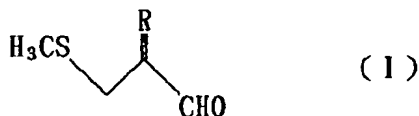
供するにある。

【0017】本発明の上記目的ならびに更に多くの他の目的ならびに利点は、以下の記載から一層明らかとなるであろう。

【0018】本発明の下記式(1)

【0019】

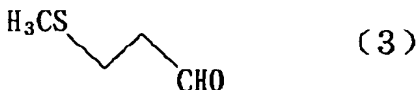
【化6】



【0020】式中、Rはエチリデン、2-メチルプロピリデン、2-メチルブチリデン及び3-メチルブチリデンよりなる群から選ばれる基を示す、で表わされる2-アルキリデン-3-メチルチオプロパナール類は、例えば、下記式(3)

【0021】

【化7】



【0022】で表わされる3-メチルプロパナールを、アルカリの存在下に下記式(4)

【0023】

【化8】 $\text{R}-\text{CHO}$  (4)

式中、Rはメチル、イソプロピル、1-メチルプロピル、2-メチルプロピルからなる群から選ばれる基を示す、で表わされるアルカナールと縮合反応せしめることにより容易に合成することができる。

【0024】本発明の上記式(3)の化合物及び上記式(4)の化合物は市場で容易に入手できる化合物であって、上記縮合反応は、例えば、上記式(3)の化合物と上記式(4)の化合物を、例えば約 $0^\circ \sim 30^\circ \text{C}$ 程度の温度条件下に混合し、該混合溶液中に、アルカリを徐々に加えながら、例えば約 $0^\circ \sim 50^\circ \text{C}$ 程度の温度で約0.5～約6時間程度反応させることにより行うことができ、かくして、上記式(1)の化合物を容易に且つ高収率で得ることができる。

【0025】縮合反応は、所望により例えばエタノール、メタノール、プロパノール、ブタノールなどの如き有機溶媒中で行うことができる。

【0026】上記反応に用いる上記式(4)の化合物の具体例としては、アセトアルデヒド、2-メチルプロパノール、2-メチルブタノール、3-メチルブタノールなどを例示できる。これらアルカナールの使用量は適宜に選択できるが、例えば、上記式(3)の化合物1モルに対し約1～約3モル程度の範囲を例示することができる。

【0027】また、上記反応に用いるアルカリとしては、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$ 、 $\text{MeONa}$ 、 $\text{EtOLi}$ 、 $\text{Et}$

$\text{ONa}$ 、 $t\text{-BuOK}$ などを例示できる。この際、所望により、アルカリを少量の水で溶解し、上記有機溶媒で希釈して用いることもできる。これらアルカリの使用量は適宜選択できるが、例えば上記式(3)の化合物に対し、約1～約50重量%程度の範囲を例示できる。

【0028】反応終了後は常法により、中和、水洗して、例えば、減圧下に蒸留して上記式(1)の化合物を得ることができる。

【0029】上述のようにして得ることのできる上記式(1)の化合物の香気香味の特徴及び沸点を下記表1に示す。

【0030】

【表1】

No.	化合物名	沸 点	香気香味の特徴
(1)	2-エチリデン-3-メチルチオプロパナール	$64^\circ \sim 66^\circ / 6\text{mmHg}$	揮発性のグリーン感の強いハーバル様、スパイス様
(2)	2-(2-メチルプロピリデン)-3-メチルチオプロパナール	$74 \sim 76^\circ / 6\text{mmHg}$	スパイシー感の強いハーバル様
(3)	2-(2-メチルブチリデン)-3-メチルチオプロパナール	$82 \sim 85^\circ / 7\text{mmHg}$	甘いロースト感のあるスパイス様
(4)	2-(3-メチルブチリデン)-3-メチルチオプロパナール	$93 \sim 95^\circ / 4\text{mmHg}$	ロースト感及びグリーン感の強いスパイス様

【0031】上述のようにして製造できる式(I)の2-アルキリデン-3-メチルチオプロパナール類は、持続性香気香味賦与乃至変調剤として有用であることが判明した。

【0032】該式(I)の化合物は、例えばハーバル様、スパイス様、グリーン様の香気香味を有し、且つマイルドでこくのある天然らしさを有し、特に各種の飲食品、化粧品類、保健・衛生・医薬品類などの香気乃至香味賦与乃至変調成分として優れた持続性及びユニークな香気香味を有する。

【0033】より具体的には、式(I)の2-アルキリデン-3-メチルチオプロパナール類を例えば、ベルガモント油、レモン油、ゼラニウム油、ラベンダー油、マンダリン油などの合成精油中に配合することにより、天然精油が本来有するマイルドでこくのある持続性香気香味賦与乃至変調剤を調製することができる。また例えば、オレンジ、ライム、レモン、グレープフルーツなどの如き柑橘精油に対しても良く調和し、その精油の特徴を強調することができ、新鮮でさわやかなより天然らしさを有する持続性香気香味賦与乃至変調剤効果を与えることができる。更に例えばストロベリー、レモン、オレンジ、グレープフルーツ、アツプル、パイナップルなどの如きフレーバー組成物に配合すると、マイルドでこくのある天然らしさがあり且つ持続性の強調された香気香味賦与乃至変調剤を得ることができる。更にまた、上記式(I)の2-アルキリデン-3-メチルチオプロパナール類は、各種の合成香料、天然香料とも良く調和し、ユニークで且つ持続性の強調された香気香味賦与乃至変調剤を得ることができる。

【0034】前記式(I)の2-アルキリデン-3-メチルチオプロパナール類の配合量は、その目的及び配合される式(I)の化合物の種類によっても適当に選択変更できるが、例えば一般的には全体の約0.001~約10重量%程度の範囲を例示することができる。

【0035】かくして、本発明によれば式(I)の2-アルキリデン-3-メチルチオプロパナール類を有効成分としてなる持続性香気香味賦与乃至変調剤もしくは強化剤を利用して、式(I)の2-アルキリデン-3-メチルチオプロパナール類を香味成分として含有することを特徴とする飲食物類、式(I)の2-アルキリデン-3-メチルチオプロパナール類を香気成分として含有することを特徴とする化粧品類、式(I)の2-アルキリデン-3-メチルチオプロパナール類を香気香味成分として含有することを特徴とする保健・衛生・医薬品類等を提供することができる。

【0036】例えば、果汁飲料類、果実酒類、乳飲料類、炭酸飲料の如き飲料類；アイスクリーム類、シャーベット類、アイスキャンデー類の如き冷菓類；和・洋菓子類、ジャム類、チューインガム類、パン類、コーヒー、ココア、紅茶、お茶の如き嗜好品類；和風スープ

類、洋風スープ類の如きスープ類；風味調味料、各種インスタント飲料乃至食品類、各種スナック食品類などに、そのユニークな香気香味賦与できる適当量を配合した飲食物類を提供できる。

【0037】また例えば、シャンプー類、ヘアクリーム類、ポマード、その他の毛髪用化粧品基剤；オシロイ、口紅、その他の化粧用基材や化粧用洗剤類基剤などに、そのユニークな香気を賦与できる適当量を配合した化粧品類が提供できる。更にまた、洗濯用洗剤類、消毒用洗剤類、防臭洗剤類その他各種の保健・衛生用洗剤類；歯みがき、ティシュー、トイレットペーパーなどの各種の保健・衛生材料類；医薬品の服用を容易にするための矯味、賦香剤など保健・衛生・医薬品類に、そのユニークな香味を賦与できる適当量を配合もしくは施用した保健・衛生・医薬品類を提供できる。

【0038】以下に参考例及び実施例を掲げて、式(I)の化合物の製造例及び利用例についての数態様を、更に具体的に説明する。

#### 【0039】

##### 【実施例】

##### 参考例1

2-エチリデン-3-メチルチオプロパナールの合成[式(I-2)]。

【0040】3-メチルチオプロパナール104g(1.0モル)と80%アセトアルデヒド水溶液275g(5.0モル)の混合液に氷水冷下、25%NaOH水溶液10gを10分にて滴下する。20~40℃0.5時間反応後、酢酸にて中和後、蒸留し、64~66℃/6mmHg留分として59g(収率45%)の目的物を得た。生成物は次のように分析される。

【0041】MS:m/z 130(M<sup>+</sup>, 32)、82(100)、54(97)、53(70)、39(59)

##### 参考例2

2-(2-メチルプロピリデン)-3-メチルチオプロパナールの合成[式(I-3)]。

【0042】3-メチルチオプロパナール104g(1.0モル)と2-メチルプロパナール72g(1.0モル)およびメタノール100mlの混合液に20~40℃にて1Nナトリウムメトキシド-メタノール溶液50mlを10分間にて滴下、30分間反応後酢酸にて中和し、メタノールを回収後、減圧下蒸留し、74~76℃/6mmHg留分として50.5g(収率32%)の目的物を得た。この生成物は次のように分析される。

【0043】MS:m/z 158(M<sup>+</sup>, 12)、110(36)、95(43)、67(72)、41(100)

##### 参考例3

2-(2-メチルブチリデン)-3-メチルチオプロパナールの合成[式(I-1)]。

7

【0044】3-メチルチオプロパナール104g (1.0モル)と2-メチルブタナール86g (1.0モル)の混合液にKOH 2gを溶解したメタノール溶液100gを20~30℃0.5時間にて滴下する。1.5時間反応後、酢酸にて中和し、メタノールを回収後減圧下蒸留し、82~85℃/7mmHg留分として33g (収率19%)の目的物を得た。この生成物は次のように分析される。

【0045】MS: m/z 172 (M<sup>+</sup>, 30)、124 (56)、109 (100)、81 (58)、41 (61)

## 参考例4

2-(3-メチルブチリデン)-3-メチルチオプロパナールの合成[式(I-1)]。

フェニルアセトアルデヒド	100
シンナミツクアルコール	150
ヒヤシンスアブソリュート	20
フェニルエチルアルコール	100
α-イオノン	30
ベンジルプロピオネート	70
イランイラン油	20
アミルシンナミツクアルデヒド	50
イソオイゲノール	40
ベンジルアルコール	100
ジメチルベンジルカルビノール	30
ガルバナムレジノイド	50
フェニルアセトアルデヒドジメチルアセタール	80
ラウリルアルコール	20
ネロール	80
ヘリオトロピン	60

1000

上記組成物100gに本発明の2-エチリデン-3-メチルチオプロパナール5gを混合し新規香料組成物を製造した。このものの香気は天然のヒヤシンスの芳香を強調した香気を有し、且つ優れた持続性を有する新規なヒヤシンス系調合香料組成物が得られた。また、上記組成物100gに本発明の2-(2-メチルブチリデン)-3-メチルチオプロパナール5gを混合した場合の香気※

アセトアルデヒド	2
吉草酸	2
ベンズアルデヒド	4
イソバレルアルデヒド	4
酪酸	3
バニリン酸	3
フェニルアセトアルデヒド	5
ジメチルスルフィド(1%)	10
ターピニルブチレート	10
シス-3-ヘキセノール	60
フェニル酢酸グアイヤコール	150
メチオナール	150

50

8

\*【0046】3-メチルチオプロパナール52g (0.5モル)と3-メチルブタナール43g (0.5モル)の混合液に20~30℃1Nナトリウムエトキシド-エタノール溶液30mlを5分にて滴下、1時間反応後酢酸にて中和し、エタノールを回収後減圧下蒸留し、93~95℃/4mmHg留分として24g (収率28%)の目的物を得た。この生成物は次のように分析される。

【0047】MS: 172 (M<sup>+</sup>, 23)、124 (59)、109 (100)、81 (69)、41 (43)

## 実施例1

ヒヤシンス系の香気組成物を下記の各成分(重量部)で混合することによって製造した。

## 【0048】

※は、甘味が強調された天然ヒヤシンスの芳香を有し且つ持続性の優れた新規香料組成物が得られた。

## 【0049】実施例2

トマト系のフレーバ組成物を下記の各成分(重量部)を混合することにより製造した。

## 【0050】

9	10
メチルヘプテノン	270
ヘキサナール	310
シス-3-ヘキサナール	17
	<hr/>
	1000

上記組成物100gに本発明の2-(3-メチルブチリデン)-3-メチルチオプロパナール4gを混合し新規香料組成物を製造した。このものの香気は新鮮な青味の強調された香気を有し、且つ優れた持続性を有する新規なトマト系香料組成物が得られた。同様の結果が、2-(2-メチルプロピリデン)-3-メチルチオプロパナールを混合することにより得られた。しかしこの場合 \*

\*は、スパイシー感の伴った青味が強調された香気を有していた。

#### 【0051】実施例3

ミート様フレーバー組成物として下記組成分として下記の各成分(重量部)を混合した。

#### 【0052】

ジメチルスルフィド10%エタノール溶液	8
2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシ-3 (2H)	
フラノン10%エタノール溶液	50
フルフリルメルカプタン0.1%エタノール溶液	3
2, 4-デカジエナール	3
γ-オクタラクトン	2
γ-デカラクトン	2
メチオナール	5
ジアセチル10%エタノール溶液	20
ジプロピルジスルフィド	10
4-メチル-5-(β-ヒドロキシエチル)チアゾール	25
エタノール	872
	<hr/>
	1000

上記組成物1000gに本発明の2-(2-メチルブチリデン)-3-メチルチオプロパナール10gを加えることによりミートの香気及び香味成分として非常に優れた且つ優れた持続性の新規フレーバー組成物が得られ ※

※た。同様の結果が、2-エチリデン-3-メチルチオプロパナールを混合することにより得られた。但しこの場合の香気はスパイス感の強調された香気を有していた。